



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 41 15 832 A 1

⑯ Int. Cl. 5:  
**C 08 J 5/04**

C 08 J 5/24  
C 08 J 5/12  
C 08 K 5/00  
B 29 C 43/18  
B 29 C 43/48  
// (C08K 5/00,  
5:01)C08K 5:02,5:09,  
5:10,5:42,C08L 83:04,  
71:02,91:00,B32B  
27/04,27/12,27/18

**DE 41 15 832 A 1**

⑯ Aktenzeichen: P 41 15 832.6  
⑯ Anmeldetag: 15. 5. 91  
⑯ Offenlegungstag: 19. 11. 92

⑯ Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑯ Erfinder:  
Becker, Robert, Dipl.-Chem. Dr., 5090 Leverkusen,  
DE; Goldmann, Gerd, Dipl.-Ing. Dr., 4150 Krefeld, DE

⑯ Verbundwerkstoffe mit trennmittelreichen Oberflächenzonen

⑯ Flächige Verbundwerkstoffe aus textilen Verstärkungsfaser-Gebilden mit thermoplastischer Matrix, enthaltend in mindestens einer Außenschicht ein Trennmittel mit einer Dicke bis zu 500 µm, die hergestellt werden, indem man ein textiles Verstärkungsfasergebilde mit einem Thermoplasten vorimprägniert oder imprägniert und gleichzeitig oder in einem zweiten Schritt mindestens eine Oberflächenschicht aus demselben Thermoplasten aufbringt, die ein Trennmittel enthält.

**DE 41 15 832 A 1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine neue Klasse von flächigen Verbundwerkstoffen, bestehend aus einem textilen Verstärkungsfaser-Gebilde mit thermoplastischer Matrix, deren Außenzonen Trennmittel enthalten, und ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Verbundwerkstoffe.

Flächige Verbundwerkstoffe mit Verstärkungsfaser-Gebilden und Thermoplast-Matrix sind bekannt. Ein Nachteil dieser Verbundwerkstoffe ist die Tatsache, daß sie zum Kleben auf metallischen Oberflächen neigen, wie sie in Anlagen zu ihrer Herstellung und zu ihrer Verarbeitung, beispielsweise durch einen Umformprozeß, vorliegen. Deswegen müssen die Anlagen in der Regel mit Hilfsmitteln ausgerüstet werden, die das Trennen der fertigen Verbundwerkstoffe oder der daraus hergestellten Halbzeuge oder Fertigteile von diesen metallischen Oberflächen erlauben.

Die Anwendung dieser Hilfsmittel kann sehr kostenintensiv und zeitaufwendig sein. Wenn man beispielsweise die Oberfläche eines Umformwerkzeuges mit einem Trennmittel behandelt, so sind in der Regel nur eine beschränkte Anzahl von Abformungen möglich, bis der Trennmittelfilm erneuert werden muß. Dieses Erneuern des Filmes führt insbesondere dann zu längeren Stillständen der Pressen, wenn der Film in die Werkzeugoberfläche eingebrannt werden muß.

Bei Verwendung von Trennfolien aus verschiedenen Materialien verlängern sich zum einen die Taktzeiten, zum anderen sind zusätzliche Arbeitsschritte zur Entfernung der teilweise sehr teuren Folien von der Oberfläche der Fertigteile nötig.

Außerdem ist bekannt, daß man Thermoplaste auf verschiedene Weisen mit Trennmitteln ausrüsten kann. Bei Verbundwerkstoffen ist allerdings die Verwendung von solchen mit Trennmittel ausgerüsteten Thermoplasten als Matrixmaterial ungünstig. Sie setzen die Verbund-Haftung an der Grenzfläche zwischen Matrix und Verstärkungsfaser und damit eine Reihe entscheidender mechanischer Kenndaten teilweise deutlich herab.

Es wurde nun eine neue Klasse von flächigen Verbundwerkstoffen gefunden, die den Vorteil einer guten Verbund-Haftung im Kern mit guten Trenn-Eigenschaften in der Oberfläche des Verbundwerkstoffes verbindet.

Diese neuen Verbundwerkstoffe bestehen aus textilen Verstärkungsfaser-Gebilden mit thermoplastischer Matrix, wobei in mindestens einer Außenschicht ein Trennmittel enthalten ist.

Die Dicke dieser trennmittelhaltigen Außenschicht hängt von der Art des Trennmittels und den jeweiligen Anforderungen an die neuen Stoffe ab. Sie liegt zwischen 1 µm und 500 µm, bevorzugt zwischen 3 µm und 200 µm, besonders bevorzugt zwischen 10 und 150 µm.

Zur Trennung der verschiedenen Thermoplaste von metallischen Oberflächen sind bereits eine Vielzahl von geeigneten festen oder flüssigen Trennmitteln oder Entformungsmitteln bekannt. Diese Hilfsmittel können auf verschiedene Weise im Thermoplasten vorliegen, beispielsweise als mehrphasige Mischung oder in gelöster oder molekular eingebauter Form.

Als Trennmittel kommen alle Substanzen in Frage, welche in der Lage sind, die Adhäsion zwischen den einzusetzenden Thermoplasten und der Preßplatten-Oberfläche zu vermindern; oft sind auch Mischungen aus mehreren trennaktiven Substanzen vorteilhaft. Grundsätzlich einsetzbare Trennmitteln sind: Wachse,

Metallseifen, Silicone, Fluorcarbone, Öle und Fette, Polyoxoalkylene.

Beispiele sind:

unmodifizierte Paraffine (Fischer-Tropsch, Tafelparaffine), Fischer-Tropsch-Wachse, Poly-(Methylphenylsiloxane), hochviskose Silikonöle (Viskosität oberhalb von 1000 mPa·s), Silikon-Trennharze, mit Polyalkylenoxiden verknüpfte Silikonbausteine, gesinterte Fluortelomere, Polyalkylenglycole, organische Sulfatester oder Sulfonate.

Der Zersetzungsbereich solcher Trennmittel muß nicht grundsätzlich über der Compoundier- bzw. Extrudertemperatur bei der Thermoplastverarbeitung liegen; auch Trennmittel, welche beim Einarbeiten in den Thermoplasten und beim Verarbeiten des Thermoplasten sich in gewissem Umfang zersetzen, bleiben wirksam.

Die Verstärkungsfasern können teilweise in den äußeren trennmittelhaltigen Bereich hineinreichen, wodurch sich eine besonders gute Verbindung der beiden unterschiedlichen Zonen ergibt. Andererseits kann die trennmittelreiche Schicht auch nur auf der die Fasern enthaltenden Kernschicht des Verbundwerkstoffs aufliegen. Auch in diesem Fall ist die Verbindung zwischen den Schichten von sehr guter Qualität, weil beide Schichten aus demselben Thermoplasten bestehen.

Die Thermoplastmatrix kann ganz allgemein aus den verschiedensten thermoplastischen Materialien bestehen. Wesentlich ist, daß der Thermoplast ein niedrigeres Erweichungsintervall bzw. einen niedrigeren Schmelzpunkt besitzt als das Material, aus dem die Verstärkungsfasern bestehen. In Frage kommen beispielsweise Thermoplaste im weitesten Sinne, d. h. Stoffe die sich reversibel oder intermediär thermoplastisch verhalten, z. B. thermoplastische Kunststoffe und thermoplastische Phasen von Duromeren. Beispiele für Thermoplaste sind Polyolefine, Vinylpolymerate wie Polyvinylhalogenide, Polyvinylester, Polyvinylether, Polyacrylate, Polymethacrylate und organische Celluloseester, sowie Polyamide, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polyimide, Polyester, Polyether, Polystyrole, Polyhydantoin, Polycarbonate, Phenolharzvorräuber, Furanharzvorräuber, Melaminharzvorräuber, Epoxidharzvorräuber, Verbindungen mit polymerisations- und/oder polyadditionsfähigen Doppelbindungen, Polyimidvorräuber, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyethersulfone, Polyetherimide, Polyamidimide, Polyfluoralkene, Polyester-carbonate und Liquid-crystal-Polymeren; ferner unpolare thermoplastische Polymere (z. B. Polyolefine), denen polare Gruppen aufgepropft wurden.

Bevorzugte Thermoplaste sind Polyethylene, Polypropylene, Polybutylene, Polypentene, Polyvinylchloride, Polymethylmethacrylate, Polyacrylnitril, Polymethacrylnitrile, Polystyrol enthaltende Mehrphasenkunststoffe wie ABS, Polyamide des Typs 6, Polyamide des Typs 6-6, Polyurethane, Polyethylenterephthalate, Polybutylenterephthalate, Bisphenol-A-Polycarbonate, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyethersulfone, Polysulfone, Polyetherimide, Polyamidimide, Polyester-carbonate, Liquid-crystal-Polymeren und Polypropylen, dem polare Gruppen aufgepropft wurden.

Die Thermoplaste können auch in den verschiedensten Kombinationen vorliegen, z. B. als Copolymeren, Blockpolymere, Ppropfpolymere, Mischpolymere und Polymergemische.

Der chemische Aufbau der Verstärkungsfasern und des Thermoplasts kann auch gleichartig sein, z. B. kön-

nen beide aus Polyester bestehen. Wesentlich ist aber auch in diesem Fall, daß das Material aus dem die Verstärkungsfasern bestehen, ein höheres Erweichungintervall bzw. einen höheren Schmelzpunkt hat als das Material, aus dem die Thermoplastmatrix besteht.

Im erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff kann das Gewichtsverhältnis von Verstärkungsfasern zu Thermoplast in weiten Grenzen variieren. Es sollte jedoch genügend Thermoplast vorhanden sein, um die vorhandenen Verstärkungsfasern weitgehend oder vollständig zu imprägnieren und genügend Verstärkungsfasern, um eine ausreichende verstärkende Wirkung zu erzielen. Beispielsweise kann der Anteil der Verstärkungsfasern am erfindungsgemäßen Leichtverbundwerkstoff 15 bis 90 Gew.-% betragen. Vorzugsweise liegt dieser Anteil im Bereich 30 bis 85 Gew.-%.

Bei den einzusetzenden Verstärkungsfasern kann es sich um 0,1 mm lange bis endlose Verstärkungsfasern handeln, wobei letztere z. B. als Einzelfasern (Monofile), Rovings, Stränge, Garne, Zwirne oder Seile vorliegen können. Bevorzugt sind Anordnungen, die aus Einzelfilamenten aufgebaut sind. Vorzugsweise weisen die einzelnen Filamente Durchmesser im Bereich von 0,5 bis 25  $\mu\text{m}$  und Längen von 0,1 mm bis endlos auf. Unter endlosen Verstärkungsfasern bzw. Filamenten werden solche verstanden, die im allgemeinen eine Länge von über 50 mm aufweisen, im speziellen aber solche, deren Länge etwa der Längenausdehnung der jeweiligen Verbundwerkstoffteile entspricht.

Der chemische Aufbau der Verstärkungsfasern kann von der unterschiedlichsten Art sein. Wesentlich ist nur, daß die Verstärkungsfasern einen höheren Erweichungs- bzw. Schmelzpunkt besitzen als die jeweils vorliegende Thermoplastmatrix. Beispiele für Fasermaterialien sind anorganische Materialien wie silikatische und nichtsilikatische Gläser der verschiedensten Art, Kohlenstoff, Bor, Siliciumcarbid, Metalle, Metallegierungen, Metalloxide, Metallnitride, Metallcarbide und Silikate, sowie organische Materialien wie natürliche und synthetische Polymere, beispielsweise Polyacrylnitrile, Polyester, ultrahochgereckte Polyolefinsfasern, Polyamide, Polyimide, Aramide, Liquid-crystal-Polymer, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Polyetheretherketone, Polyetherimide, Baumwolle und Cellulose. Bevorzugt sind hochschmelzende Materialien, beispielsweise Gläser, Kohlenstoff, Aramide, Liquid-crystal-Polymer, Polyphenylensulfide, Polyetherketone, Polyetheretherketone und Polyetherimide. Die Verstärkungsfasern können in dem erfindungsgemäßen Verbundwerkstoff gleichmäßig verteilt sein, sie können jedoch auch in bestimmten Teilen des Werkstoffs, z. B. in den Randbereichen und/oder besonderen Verstärkungszonen, in einem größeren Anteil vorhanden sein als in anderen Teilen des Werkstoffes.

Als mögliche einzusetzende Verstärkungsfasergesetze kommen in Frage: alle Arten von Matten, Gelegen, Geweben, Gewirken, Geflechten, Gestricken, Vliesten, Plüsch und Kombinationen davon.

Die Vorteile der neuen Verbundwerkstoff liegen in einer geringeren Haftungsneigung auf metallischen Oberflächen bei gleichzeitig sehr guter Imprägnierung und Verbund-Haftung in der Kernschicht. Bei ihrer Verarbeitung wird weniger bzw. überhaupt kein Trennmittel benötigt. Rüstet man die Werkzeuge mit Trennmittel aus, so ist die Standzeit oder die Zahl der möglichen Abformungen deutlich höher. Möglicherweise verwendete Trennfolien lassen sich leicht von Halbzeugen oder Fertigteilen aus dem neuen Verbundwerkstoff abtren-

nen.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Herstellung dieser neuen Verbundwerkstoffe. Dieses kontinuierliche oder diskontinuierliche Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man ein textiles Verstärkungsfasergesetze mit einem Thermoplasten vorimprägniert oder imprägniert und gleichzeitig oder in einem zweiten Schritt mindestens eine Oberflächenschicht aus demselben Thermoplasten aufbringt, die ein Trennmittel enthält.

Die Aufbringung dieser Oberflächenschicht kann nach verschiedenen Verfahren erfolgen, beispielsweise dadurch, daß man auf dem vorimprägnierten oder fertig imprägnierten Kern des Verbundwerkstoffes einen das Trennmittel enthaltenden Film des gleichen Thermoplasten ablegt, beispielsweise durch Extrusion, durch Aufgießen einer Lösung oder durch Aufstreuen von Pulver.

Der Thermoplast zur Vorimprägnierung oder Imprägnierung des Kernes kann dabei auf verschiedene Weise aufgebracht werden, beispielsweise in Form von Schmelze, Folien, Fasern, Pulver oder Granulat.

Aus der Vielzahl dieser Möglichkeiten sind Verfahren bevorzugt, bei denen der das Trennmittel enthaltende Thermoplast in Form einer Folie auf mindestens eine äußere Oberfläche aufgebracht wird.

Besonders bevorzugt sind Verfahren, die die neuen Verbundwerkstoffe diskontinuierlich oder kontinuierlich in einem Schritt durch thermisches Verpressen eines Stapels aus Lagen von textilen Verstärkungsfaser-Gebilden und Thermoplastfolien herstellen, wobei mindestens eine der äußeren Folien Trennmittel enthält.

Weiterhin sind Verfahren besonders bevorzugt, die die Aufbringung der trennmittelhaltigen Außenschicht gleichzeitig mit der Imprägnierung der Kernschicht oder in einem getrennten Schritt kontinuierlich auf einer Doppelbandpresse durchführen.

Die trennmittelhaltige Folie wird in einem besonderen Schritt nach bekannten Verfahren hergestellt, nachdem das Trennmittel in den jeweiligen Thermoplasten eingebracht wurde. Eine gängige Methode ist das Eincompoundieren des Trennmittels mit anschließender Folienextrusion durch eine Breitschlitzdüse.

#### Patentansprüche

1. Flächige Verbundwerkstoffe aus textilen Verstärkungsfaser-Gebilden mit thermoplastischer Matrix, dadurch gekennzeichnet, daß in mindestens einer Außenschicht mit einer Dicke bis zu 500  $\mu\text{m}$  ein Trennmittel enthalten ist.
2. Kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von flächigen faserverstärkten Verbundwerkstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein textiles Verstärkungsfasergesetze mit einem Thermoplasten vorimprägniert oder imprägniert und gleichzeitig oder in einem zweiten Schritt mindestens eine Oberflächenschicht aus demselben Thermoplasten aufbringt, die ein Trennmittel enthält.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der das Trennmittel enthaltende Thermoplast in Form einer Folie auf mindestens eine äußere Oberfläche aufgebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß ein Stapel aus Lagen von textilen Verstärkungsfaser-Gebilden und Thermoplastfolien, wobei mindestens eine der äußeren Folien Trennmittel enthält, diskontinuierlich oder kontinuierlich aufgebracht wird.

ierlich in einem Schritt thermisch verpreßt wird.  
5. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekenn-  
zeichnet, daß die Aufbringung der trennmittelhalti-  
gen Außenschicht gleichzeitig mit der Imprägnie-  
rung der Kernschicht oder in einem getrennten 5  
Schritt kontinuierlich auf einer Doppelbandpresse  
durchgeführt wird.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65